

## WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 92/10599

D01D 5/098, 4/02, D04H 1/56

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

25. Juni 1992 (25.06.92)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP91/02152

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. November 1991 (15.11.91)

(30) Prioritätsdaten:

P 40 40 242.8

15. Dezember 1990 (15.12.90) DE

(71)(72) Anmelder und Erfinder: NYSSEN, Peter, Roger [BE/ DE]; Magnolienstraße 6, D-4047 Dormagen 11 (DE).

(72) Erfinder; und

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KREIMER, Armin [DE/DE]; Am Lingenacker 3, D-4047 Dormagen 1 (DE).
WAGNER, Wolfram [DE/DE]; Zeisigstraße 9, D-4047
Dormagen 1 (DE). BERKENHAUS, Dirk [DE/DE];
Urftstraße 31, D-5000 Köln 50 (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: NYSSEN, Peter, Roger; Magnolienstrasse 6, D-4047 Dormagen 11 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), sches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Holle: 9.2.01

EP0515 593

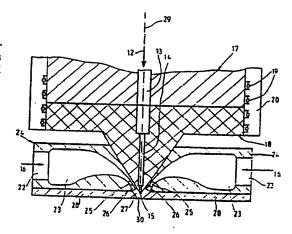
Rilt: 16.2.94 closhen: - 6 Landen mi: - FR evs. no. R

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR MANUFACTURING ULTRAFINE FIBRES FROM THERMOPLASTIC

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON FEINSTFASERN AUS THERMO-PLASTISCHEN POLYMEREN

(57) Abstract

Disclosed is a method of manufacturing ultrafine fibres and ultrafine-fibre mats from thermoplastic polymers with mean fibre diameters of 0.2-15 μm, preferably 0.5-10 μm, by blow moulding. In this method the polymer melt (12) flows through at least one bore (15) in a blowmoulding nozzle (18). Immediately on emerging from the bore, gas is blown against the extrusion from both sides of the bore exit (15), thus breaking up the melt to form fibres. To this end, the gas is accelerated to supersonic speed in Laval nozzles (25, 26; 31, 32), disposed in mirror symmetry round the bore exits (15), and decelerated to just below the speed of sound in channels (27) with constant cross-section, or a crosssection which decreases in the direction of flow, fitted downstream of the Laval nozzles, and the melt (12) fed into the gas stream emerging from the channels (27).



#### (57) Zusammenfassung

Feinstfasern und Feinstfaservliese aus thermoplastischen Polymeren mit mittleren Faserdurchmessern von 0,2 µm bis 15 μm, vorzugsweise 0,5 μm bis 10 μm, werden nach dem Schmelzblasverfahren hergestellt. Dabei fließt eine Polymerschmelze (12) durch mindestens eine in einer Schmelzblasdüse (18) angeordnete Austrittsbohrung (15). Unmittelbar nach seinem Austritt wird der Polymerschmelzestrang beidseitig der Austrittsbohrungen (15) mit Gas angeströmt und zerfasert. Zu diesem Zweck wird das Gas (16) in spiegelsymmetrisch zu den Austrittsbohrungen (15) angeordneten Lavaldüsen (25, 26 bzw. 31, 32) auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt und in den Lavaldüsen nachgeschalteten Strömungskanälen (27) mit konstantem oder in Strömungsrichtung sich verjüngendem Querschnitt auf eine Geschwindigkeit dicht unterhalb der Schallgeschwindigkeit verzögert und die Polymerschmelze (12) in die aus den Strömungskanälen (27) austretende Gasströmung eingespeist.

BNSDOCID: <WO\_\_\_9210599A1\_I\_>

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT AU BB BE BF BG BJ CF CG CH CC CM CS DE DK	Österreich Australien Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Kanada Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Cöte d'Ivoire Kamerun Tschechoslowakei Deutschland Dämemark	ES FI FR GA GB GN HU IT JP KP KR LI LU MC MG	Spanien Finnland Frankreich Gabon Vereinigtes Königreich Guinea Griechenland Ungarn Italien Japan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Liechtenstein Sri Lanka Luxemburg Monaco Madagaskar	ML MN MR MW NL NO PL RO SD SE SU+ TD TG US	Mali Mongolci Mauritanien Malawi Niederlande Norwegen Polen Rumänien Sudan Schweden Senegal Soviet Union Tschad Togo Vereinigte Staaten von Amerika
----------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

+ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

WO 92/10599 PCT/EP91/02152

5

10

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Feinstfasern aus thermoplastischen Polymeren

15

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von Feinstfasern und Feinstfaservliesen aus thermoplastischen Polymeren nach dem Schmelzblasprinzip, bei dem eine Polymerschmelze durch mindestens eine Aus-20 trittsbohrung in einer Schmelzedüse fließt und unmittelbar nach seinem Austritt beidseitig der Austrittsbohrungen mit einem Gas angeströmt und zerfasert wird. Ferner betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Das Schmelzblasverfahren (Melt Blown-Verfahren) ist in zahlreichen Veröffentlichungen 25 beschrieben worden (siehe z.B. US 37 55 527, US 39 78 185, DE 29 48 821, US 46 22 259 und US 33 41 590). Das Schmelzblasprinzip besteht darin, daß ein aus einer Austrittsbohrung fließender Polymer-30 schmelzestrom durch ein inertes Gas, normalerweise Luft, dessen Temperatur größer oder gleich der Schmelzetemperatur ist, in Strömungsrichtung angeblasen und dadurch zerfasert und ausgezogen wird. Eine wesentliche Zielsetzung besteht darin, die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens durch geeignete Einstellung der Schmelzeviskosität 35

zu verbessern. So ist es z.B. nach dem Stand der Technik bekannt, Polymere mit extrem niedriger Viskosität
und damit hohen Schmelzflußraten zu verwenden, da in
diesem Fall relativ feine Fasern durch Reduzierung der
Temperatur der Schmelze und der Gasströmung energetisch
günstiger hergestellt werden können. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird bekanntlich durch folgende Parameter entscheidend beeinflußt:

- a) Anzahl der Schmelzeaustrittsbohrungen (pro Längeneinheit) und Massendurchsatz der Schmelze pro
   Bohrung
  - b) Schmelzetemperatur und Viskosität der Schmelze
- c) Gasvordruck zur Erzielung einer gleichmäßigen

  20 Strömung hoher Geschwindigkeit über die gesamte
  Düsenlänge
  - d) Temperatur der Gasströmung
- 25 e) Gasmengenstrom.

Gemäß dem Stand der Technik wird die Gastemperatur auf einen Wert größer oder gleich der Schmelzetemperatur eingestellt. Die Gasströmung tritt in allen bekannten Fällen über in Längsrichtung der Düse angeordnete Austrittsschlitze in direkter Nähe beiderseits der Schmelzebohrungen aus. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Strömungsgeschwindigkeit über die Schlitzlänge ist der Einbau von komplizierten Strömungswiderständen und Luftverteilern in der Gaszuführung notwendig. In der PCT-An-

WO 92/10599 PCT/EP91/02152

- 3 -

meldung WO 87/04195 werden entsprechende apparative Maβ-5 nahmen zur Optimierung beschrieben.

Bekannt ist ferner die Anwendung relativ großer Gasaustrittsspalte (1 mm bis 3 mm). Von Nachteil ist dabei der hohe Gasverbrauch da insbesondere zur Erzielung feinster 10 Fasern (3 μm mittleren Durchmessers hohe Strömungsgeschwindigkeiten erforderlich sind. Die Strömungsgeschwindigkeit am Schlitzaustritt liegt üblicherweise bei 0,5 bis 0,7 der Schallgeschwindigkeit des Gases (0,5 V<sub>s</sub> bis 0,7 V<sub>s</sub>; V<sub>s</sub> = Schallgeschwindigkeit).

15

20

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Wirtschaftlichkeit des Schmelzblasverfahrens weiter zu verbessern. Insbesondere soll eine höhere Wirtschaftlichkeit bei der Herstellung von mittleren Faserdurchmessern (10 µm, vorzugsweise (5 µm, erreicht werden. Ferner soll der Schmelzedurchsatz pro Austrittsöffnung und damit die gesamte Spinnleistung der Anlage bei der Herstellung von Fasern mit einem Durchmesser zwischen 0,5 µm und 3 µm deutlich erhöht werden.

25

30

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Gas in spiegelsymmetrisch zu den Austrittsbohrungen angeordneten Lavaldüsen auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt und in den Lavaldüsen nachgeschalteten Strömungskanälen mit konstantem oder in Strömungsrichtung sich verjüngendem Querschnitt auf eine Strömungsgeschwindigkeit dicht unterhalb der Schallgeschwindigkeit verzögert wird und daß die Polymerschmelze in die aus den Strömungskanälen austretende Gasströmung

eingespeist wird. Unter "dicht unterhalb der Schallgeschwindigkeit" ist dabei ein Bereich V >0,8  $V_s$ , vorzugs-5 weise >0,9 V<sub>s</sub> und <0,99 V<sub>s</sub> zu verstehen. Während beim bekannten Schmelzblasverfahren die Geschwindigkeit der Gasströmung am Austritt aus den Schlitzspalten deutlich niedriger als die Schallgeschwindigkeit ist, geht die erfindungsgemäße Problemlösung von einer schallnahen 10 Gasaustrittsgeschwindigkeit aus. Diese Lösung wird technisch mit Hilfe von Lavaldüsen realisiert, die in Richtung der Gasströmung entlang der Schmelzedüsenspitze weisen und in einem geringen Abstand vor den Schmelzeaustrittsbohrungen angeordnet sind. Dement-15 sprechend ist die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdüsen als Lavaldüsen mit daran anschließenden Strömungskanälen mit konvergierendem oder gleichbleibendem Querschnitt ausgebildet sind, die in unmittelbarer 20 Nähe der keilförmigen Schmelzedüsenspitze angeordnet sind und maximal 3 mm oberhalb oder unterhalb des Niveaus der Austrittsbohrungen scharfkantig abschließend enden.

25

Die Lavaldüsen können entweder rechteckförmigen oder kreisförmigen Querschnitt mit einem Bohrungsdurchmesser von 0,3 bis 2 mm besitzen.

Vorteilhaft schließen sich stromabwärts an die Lavaldüsen erweiterte, in den Strömungskanal einmündende Abschnitte an. Dabei sollen der Eintrittsquerschnitt des Strömungskanals das 1- bis 2,5-fache der Summe der erweiterten Querschnitte der Lavaldüsen und die Länge der

- 5 -

Strömungskanäle das 1- bis 30-fache des erweiterten Querschnitts betragen.

Gemäß einer Weiterentwicklung ist den Lavaldüsen jeweils eine Gasruhekammer vorgeschaltet und mehrere linear angeordnete Lavaldüsen sind mit den dazugehörigen Gasruhekammern modulartig in ein Gaszuführungselement eingebaut.

Vorzugsweise sind die Gaszuführungselemente, deren
Breite 25 mm bis 500 mm, vorzugsweise 50 mm bis 200 mm

15 beträgt, so angeordnet, daß sie sowohl an die Schmelzedüse als auch untereinander gasdicht anschließen. Eine
weitere vorteilhafte apparative Modifizierung besteht
darin, daß die Gaszuführungselemente parallel zurakeilförmigen Kontur der Schmelzedüsenspitze verschiebbar

20 sind, so daß der Abstand der Lavaldüsen zu den Schmelzeaustrittsbohrungen einstellbar ist.

Gegenüber den bisher bekannten Schmelzblasverfahren wird eine wesentlich höhere Raum-Zeit-Ausbeute bei stabilen Betriebszuständen erreicht. Von wesentlicher Bedeutung ist dabei die Verzögerung der aus den Lavaldüsen mit Überschallgeschwindigkeit austretenden Gasströme in den darauffolgenden Strömungskanälen. Bei den Strömungskanälen wird konstruktionsbedingt jeweils eine Seite durch die äußere Wand der Schmelzedüsenspitze gebildet. Lavaldüsen und Strömungskanäle können parallel zu den äußeren Wänden der keilförmigen Schmelzedüse verstellt werden, so daß die für das Schmelzblasverfahren typischen Ausführungen "stick out"- und "set back"-

35

25

30

- Positionen eingestellt werden können. Mit der Erfindung werden folgende Vorteile erzielt:
  - 1. Durch die Ausbildung eines schallnahen Strömungsfeldes im Bereich der Schmelzeaustrittsbohrungen
    kann der Verzug der Schmelze aus den Austrittsbohrungen und damit die Ausbeute stark erhöht
    werden.
- Es wurde gefunden, daß bei Faserfeinheiten von weniger als 5 μm, insbesondere weniger als 3 μm, der
   Schmelzedurchsatz pro Bohrung deutlich erhöht wenden konnte.
- Ferner wurde gefunden, daß bei gleichen Massendurchsätzen der Schmelze gegenüber dem konventionellen Verfahren zur Erzielung gleich feiner
  Fasern deutlich niedrigere Gasdurchsätze erforderlich sind.
- 4. Zur Erzielung eines schallnahen Strömungsfeldes
  25 genügen Ruhedrücke in der Gasruhekammer von weniger
  als 4 bar (abs), vorzugsweise weniger als 2,5 bar
  (abs).
- 5. Die Gasverteilung über die Düsenlängsrichtung ist bei einer optimalen Fertigung der Lavaldüsen absolut gleichmäßig, so daß auf zusätzliche, in jedem Fall mit einem Druckverlust verbundene Einbauten zur Vergleichmäßigung verzichtet werden kann.

- Der spezifische Energieverbrauch kann gegenüber dem konventionellen Schmelzeblasverfahren um den Faktor 2 bei gleicher Faserfeinheit im Bereich d (= 5 μm, vorzugsweise (= 3 μm, gesenkt werden.
- Durch die geringere erforderliche Gasmenge wird eine gleichmäßigere Faserablage insbesondere bei sehr feinen Fasern ohne Sekundärverwirbelung auf dem Vliesablageband ermöglicht. Außerdem wird die Entstehung von Faserflug bei der Herstellung sehr feiner Fasern (<2 μm) und geringen Vliesdichten verhindert.</li>
- 8. In Folge der höheren Ausziehgeschwindigkeit im schallnahen Strömungsfeld kann im Vergleich zum konventionellen Verfahren bei gleicher Faserfeinheit die Gastemperatur deutlich gesenkt werden. In Verbindung mit der geringeren Gasmenge ergibt sich auch eine geringere Verdichtung des Vliesstoffes bei der Ablage auf dem Fasertransportband; d.h. ein Vliesstoff mit geringerer Dichte und ohne Verklebung der Fasern.
  - 9. Aufgrund der absolut gleichmäßigen Gasverteilung über die Düsenbreite können störende Randzoneneffekte vermieden werden.
  - 10. Das Verfahren hat sich besonders bewährt bei der Herstellung von Faservliesen mit Faserfeinheiten von weniger als 3  $\mu m$ , insbesondere weniger als 2  $\mu m$ .

11. Die mit dem Verfahren hergestellten Vliesstoffe besitzen aufgrund ihrer niedrigeren Vliesdichte und
homogenen Struktur hervorragende filtrationstechnische Eigenschaften.

Im Vergleich zum Stand der Technik ergeben sich:

10

- höhere Partikelabscheideleistungen bei niedrigerem Strömungswiderstand
- höheres Staubspeichervermögen
- höhere elektrostatische Aufladbarkeit der

  Vliese z.B. bei Anwendung einer elektrischen
  Corona-Entladung.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen

20

- Fig. 1 das Schema einer vollständigen Schmelzblasanlage
- Fig. 2 eine erfindungsgemäße Ausführung der Schmelz-25 blasdüse einschließlich der Gaszuführungen (Seitenansicht)
  - Fig. 3 einen vergrößerten Ausschnitt der Schmelzblasdüse mit kreisförmigen Lavaldüsen

- Fig. 4 einen vergrößerten Ausschnitt der Schmelzblasdüse mit schlitzförmigen Lavaldüsen
- Fig. 5 eine perspektivische Darstellung einer

  Schmelzblasdüse mit Luftzuführungen in Modulbauweise und

15

20

25

30

35

Fig. 6 den spezifischen Energieverbrauch des Verfahrens als Funktion des mittleren Faserdurchmessers.

Faserflächengebilde, insbesondere Vliesstoffe, die nach dem Schmelzblasverfahren hergestellt werden, sind heute von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Sie werden bei vielen Anwendungen eingesetzt, insbesondere in solchen Fällen, in denen eine besondere Faserfeinheit in Verbindung mit einer hohen Flächendeckung gefordert wird. Als Ausgangsmaterial können praktisch alle schmelzspinnbaren thermoplastischen Polymere verwendet werden. Anwendungsbeispiele sind: Filtrationsmedien, hygienische Filter, medizinische Anwendungen, Schutzkleidung, Adsorbermedien, Batteriescheidemedien, isolierende Bekleidung etc. Ferner sind Kombinationsmaterialien mit anderen Textilien oder Vliesstoffen bekannt. Der Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Schmelzblasverfahrens kommt daher eine große Bedeutung zu. Voraussetzung für die Verbesserung der Wirtschaftlichkeit ist eine Erhöhung der Schmelzedurchsatzrate und/oder eine Reduzierung des spezifischen Luftverbrauchs. Es versteht sich, daß diese Verbesserung nicht zu Lasten der Produktqualität gehen darf; d.h. die Produktqualität muß mindestens erhalten bleiben. Zur Herstellung von Filtrationsmedien mit hoher Filterwirksamkeit aber geringem Durchströmungswiderstand sind Feinstfasermedien mit niedrigerer Dichte bei gleicher oder höherer Faserfeinheit im Vergleich zum Stand der Technik erforderlich. Von Vorteil wäre es auch, wenn eine Erzeugung der Faserflächengebilde bei niedrigerer Gas- und Schmelzetemperatur im Vergleich zum Stand der Technik möglich ist. Dadurch könnte die Neigung zum Ver-

10

15

20

25

30

kleben der Fasern bei der Vliesablage verringert werden und gleichzeitig bei temperaturempfindlichen Polymeren die Neigung zum thermischen Abbau während des Extrusions- und Spinnprozesses reduziert und gleichzeitig die Standzeit der Spinndüsen erhöht werden. Zur Herstellung einer über die Vliesbreite gleichmäßigen und homogenen Produktqualität ist eine absolut gleichmäßige und zeitlich konstante Luftverteilung erforderlich.

Anhand von Fig. 1 wird die Herstellung eines Faservlieses mit Hilfe des Schmelzblasverfahrens allgemein (Stand der Technik) beschrieben. Der Extruder 1 mit dem Antrieb 2 wird über den Trichter 3 mit einem Polymer beschickt. Die Polymerschmelze wird mittels einer Spinnpumpe 4 über den Schmelzefilter 5 der Schmelzblasdüse 6 zugeführt. Extruder, Spinnpumpe, Schmelzefilter, Düse und die Übergangszonen sind beheizt, um die gewünschte Schmelzetemperatur- und Viskosität einzustellen. Die Schmelzblasdüse 6 besitzt Zuführungen für das Gas 7 zur Zerfaserung, das mittels eines Kompressors zugeführt und vor dem Eintritt in die Schmelzblasdüse 6 durch einen Wärmetauscher auf die gewünschte Temperatur gebracht wird (nicht dargestellt). Die Schmelzblasdüse 6 besitzt mindestens eine lineare Reihe von feinen Bohrungen, aus denen die Schmelze unter einem von der Spinnpumpe 4 erzeugten Vordruck austritt, mittels des Gases 7 zu Feinstfasern (Kurzfasern) ausgezogen und auf einem angetriebenen Fasersammelband 9 zum fertigen Vlies 10 abgelegt wird. Ein Teil der Gasströmung wird dabei durch einen Absaugkasten 11 unterhalb des Fasersammelbandes 9 abgeführt.

- 11 -

Fig. 2 zeigt einen Querschnitt durch die der Erfindung zugrundeliegende Ausführung der Schmelzblasdüse. Die 5 Polymerschmelze 12 fließt über den Schmelzeverteiler 13 in den Spalt 14 und weiter zu den Austrittsbohrungen 15, wo sie nach dem Austritt mittels eines beidseitig zugeführten Gases 16 (Luft) hoher Strömungsgeschwindigkeit zu Feinstfasern ausgezogen wird. Der Schmelzeverteiler 10 13 ist innerhalb eines Düsenblocks 17 angeordnet, an den sich die Schmelzblasdüse 18 schmelzedicht anschließt. Düsenblock 17 und Schmelzblasdüse 18 werden mittels Heizleitern 19 im umfassenden Heizmantel 20 beheizt. Die keilförmige Düsenspitze 21 der Schmelzblasdüse 18 be-15 sitzt einen Winkel von  $20^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$ , vorzugsweise  $40^{\circ}$ bis  $80^{\circ}$ . Die Schmelzeaustrittsbohrungen 15 sind (senkrecht zur Zeichenebene) linear angeordnet und besitzen einen Durchmesser von 0,1 bis 0,6 mm, vorzugsweise 0,1bis 0,4 mm, und eine Kanallänge vom 2-bis 10-fachen 20 ihres Durchmessers.

Das Zerfaserungsgas 16 wird beidseitig über die Bohrungen 22 Ruhekammern 23 zugeführt, die innerhalb der Gaszuführungsteile 24 angeordnet sind. Die Ruhekammern 23 25 münden in feine, linear angeordnete Gasbohrungen 25, die in unmittelbarer Nähe der Düsenspitze 21 angeordnet sind und parallel zu ihrer Kontur orientiert sind. Die Gasbohrungen 25 sind mit Erweiterungen 26 versehen und stellen strömungstechnisch erweiterte Lavaldüsen (25, 30 26) dar. An die Erweiterungen 26 schließt sich jeweils ein Strömungskanal 27 an, der einerseits durch die Kontur der Schmelzedüsenspitze 21 und andererseits durch die Bodenplatten 28 begrenzt wird, wobei die Bodenplatten 28 scharfkantig in der Nähe des Scheitelpunkts der 35

20

25

30

35

Düsenspitze 21 abschließen. Die Gaszuführungsteile 24 mit den Ruhekammern 23 und den Lavaldüsen 25, 26 sind beidseitig und spiegelsymmetrisch zu den Austrittsbohrungen 15 bzw. zur Düsenachse 29 angeordnet.

Die Gaszuführungsteile 24 liegen gasdicht an der Kontur der keilförmigen Düsenspitze 21 an und sind parallel zu den keilförmigen Flächen verschiebbar. Auf diese Weise kann der Abstand der Lavaldüsen 25, 26 zu den Schmelze-austrittsbohrungen 15 eingestellt werden. In Abhängigkeit von den Polymerspezifikationen und den gewünschten Vlieseigenschaften kann damit die Mündung der Schmelze-austrittsbohrungen 15 gegenüber der scharfkantigen Mündung der austretenden Gasstrahlen in Strömungsrichtung in gewünschtem Maße zurück- oder vorversetzt werden. Außerdem können die Bodenplatten 28 quer zur Düsenachse 29 verschoben werden, wodurch eine genaue Einstellung des Strömungspalts 30 bzw. der Strömungskanäle 27 ermöglicht wird.

Die Gasbohrungen 25 der Lavaldüsen weisen einen Durchmesser von 0,3 bis 2,0 mm, vorzugsweise 0,4 mm bis 1 mm, und eine Länge vom 0,3- bis 5-fachen des Durchmessers auf. Die Erweiterung 26 im Anschluß an die Gasbohrungen 25 besitzt einen Gesamtwinkel von 5° bis 30°, vorzugsweise 10° bis 20°. Die Erweiterung 26 wird kegelförmig ausgeführt, entweder rotationssymmetrisch zur Bohrungsachse der Gasbohrung 25 oder in einem Winkel geneigt zur Bohrungsachse (wie in Fig. 3 dargestellt). Die zuletzt erwähnte Form hat den Vorteil, daß die Lavaldüsen 25, 26 in unmittelbarer Nähe der Düsenspitze 21 angebracht werden können. Der Querschnitt der darauffolgenden Strö-

mungskanäle 27 ist in Strömungsrichtung konvergent oder gleichbleibend (konstant). Die Länge der Strömungskanäle 27 beträgt das 1- bis 30-fache, vorzugsweise das 3- bis 20-fache des größten Durchmessers der Erweiterungen 26 an den Lavaldüsen. Sie dienen vor allem zur Ausbildung eines in Längsrichtung der Strömungskanäle 27 gesehenen homogenen Strömungsfeldes mit einer schallnahen Strömungsgeschwindigkeit.

Aufgrund der Lavaldüsen 25, 26 und bei Einstellung eines mindestens dem kritischen Lavaldruckverhältnis von 0,53 15 entsprechenden Druckverhältnis zwischen dem Strömungskanal 27 und der Gasruhekammer 23 stellt sich aufgrund der bekannten Strömungsgesetzmäßigkeiten in der Lavalbohrung 25 eine Strömungsgeschwindigkeit ein, die der Schallgeschwindigkeit bei der vorgegebenen Temperatur ent-20 spricht. Diese Gesetzmäßigkeit gilt für alle Lavalbohrungen 25, so daß über die Länge der Schmelzblasdüse 18 (senkrecht zur Zeichenebene) eine absolut gleichmäßige Gasströmung nach dem Austritt aus dem Strömungsspalt 30 erzielt wird. Zur Einstellung dieser Strömungsverhält-25 nisse genügen Vordrucke in den Gasruhekammern 23 von 1,9 bis 5 bar (abs), vorzugsweise 1,9 bis 2,5 bar (abs). Die Erweiterung 26 an den Lavaldüsen dient zur Beschleunigung der Strömung auf Überschall und zur Verbesserung der Flächenhomogenität der Strömung beim Eintritt in den 30 Strömungskanal 27. Durch die parallele bzw. konvergente Strömungsführung im Strömungskanal 27 wird die Strömungsgeschwindigkeit aufgrund der Überschalldiffusorwirkung auf eine schallnahe Geschwindigkeit bei einer optimalen Flächenhomogenität in der Nähe des Strömungs-35 spaltes 30 reduziert. Unter "schallnaher Geschwindig-

5

keit" wird dabei verstanden, daß die Strömungsgeschwindigkeit höchstens 20 %, vorzugsweise maximal 10 % unterhalb der Schallgeschwindigkeit liegt. Der Eintrittsquerschnitt der Strömungskanäle 27 beträgt das 1,0- bis 2,5fache der Summe der Querschnitte der Erweiterungen 26
an den Lavaldüsen und der Austrittsquerschnitt das 0,8bis 2,5-fache dieser Summe. Aufgrund dieser Maßnahmen
wird eine hohe Strömungsstabilität und -homogenität in
dem kritischen Bereich der Austrittsbohrungen 15 erreicht.

Fig. 3 zeigt die Anordnung der Gasruhekammer 23 der 15 Lavaldüse 25, 26 und des Strömungskanals 27 noch einmal in vergrößerter Darstellung. Die Wandstärke des Gaszuführungsteils 24 in Höhe der Gasbohrungen 25 (Lavalbohrungen) zur Außenwand der Düsenspitze 21 wird soweit minimiert wie dies aus fertigungstechnischen Gründen 20 noch möglich ist. Die scharfkantige Mündung des Strömungskanals 27 (als Strömungsspalt 30 bezeichnet) liegt hier auf gleicher Höhe wie die Schmelzeaustrittsbohrung 15. Die Gasruhekammer 23 ist hier ausgehend von einem relativ großen Querschnitt zu den Lavalbohrungen 25 hin 25 stetig verjüngend ausgebildet, was zu einer Minimierung des Strömungswiderstandes im Unterschallbereich beiträgt. Der Abstand a, das ist die Länge des Strömungskanals 27, liegt im Bereich von 1 mm bis 50 mm, vorzugsweise 2,5 mm bis 30 mm. 30

Fig. 4 zeigt eine alternative Ausführung der Lavaldüsen mit einer schlitzförmigen Geometrie. Sowohl die Lavalöffnung als auch die sich daran anschließende Erweiterung sind hier schlitzförmig ausgebildet. Die Lavaldüse

besteht somit aus dem Lavalschlitz 31 und dem darauf folgenden schlitzförmigen Erweiterungsschacht 32. Die Lavaldüsen 31, 32 erstrecken sich mit ihrem schlitzförmigen Querschnitt über die gesamte Breite der Düsenspitze (senkrecht zur Zeichenebene). Der Erweiterungsschacht hat einen Gesamtwinkel von 5° bis 30°, vorzugsweise 10° bis 15°. An den Erweiterungsschacht 32 schließt sich wie bei der Ausführung nach Fig. 2 ein Strömungskanal 27 mit konvergierendem oder gleichbleibendem Querschnitt an, der mit dem Spalt 30 abschließt. Bei allen Ausführungen der Fig. 2 bis Fig. 5 besteht das Zerfaserungsgas, das die Zerfaserung und den Verzug der aus den Austrittsbohrungen 15 fließenden Schmelzestränge bewirkt, aus den durch die Strömungskanäle 27 von beiden Seiten her auf die Schmelzestränge gerichteten Gasströmen.

20

10

15

Fig. 5 zeigt eine besonders vorteilhafte Konstruktion, bei der seitlich der Schmelzblasdüse 18 eine Reihe von Luftzuführungselementen 33a, 33b, 33c, 33d .... modulartig hintereinander bzw. nebeneinander angeordnet sind. Jeder Modul ist über eine Leitung 34a, 34b .... mit 25 einem Verteilerrohr 35 verbunden, das mit dem Zerfaserungsgas 16 gespeist wird. In jedem Gaszuführungselement ist eine Ruhekammer 23 untergebracht, wobei jeweils mehrere Lavaldüsen 25, 26 mit kreisförmigem Querschnitt oder eine schlitzförmige Lavaldüse 31, 32 von der Ruhe-30 kammer gespeist werden. Die Gaszuführungselemente 33a, 33b .... sind stirnseitig geschlossen, so daß sie separat wirksame Einheiten darstellen, die gasdicht aneinander anschließen. Wie in Fig. 5 dargestellt und entsprechend der Grundausführungsform gemäß Fig. 2 sind die 35

Gaszuführungselemente zu beiden Seiten der Düsenspitze
5 21 spiegelbildlich (zur Mittelebene der Schmelzblasdüse
18) angeordnet.

Die Ausführung nach Fig. 5 besitzt insbesondere bei der Herstellung von Faservliesen großer Breite (große Vliesbreiten) folgende Vorteile:

 die Gasströmung in den Spalten 30 ist auch bei großen Düsenabmessungen über die gesamte Breite absolut gleichmäßig

15

10

- sofern die Modulbreite nicht zu groß gewählt wird, kann ein Verlaufen der Lavalbohrungen 25 bzw. der Lavalschlitze 31 bei der Fertigung der Lavaldüsen vermieden werden. Geeignete Modulbreiten liegen im Bereich von 25 bis 500 mm, vorzugsweise 50 bis 200 mm.
- Die Modulbauweise erlaubt eine optimale Anpassung der Luftzuführungselemente an die Schmelzblasdüse 18.

25

20

- Unterschiedliche Vliesbreiten können in einfacher Weise eingestellt werden.

30

WO 92/10599 PCT/EP91/02152

- 17 -

#### **Beispiel**

5

10

Polypropylen der Firma Exxon, Type PD 3495 mit einem melt flow index von 800 g/10 min wurde gemäß Fig. 1 aufgeschmolzen und einer Schmelzblasdüse gemäß Fig. 2 und 3 mit folgenden charakteristischen Abmessungen zugeführt.

Durchmesser der Schmelzeaustrittsbohrungen 15: 0,3 mm Kanallänge: 3.8 mm

Teilung in Düsenlängsrichtung: 1,25 mm Öffnungswinkel der Schmelzedüsenspitze 21: 60°

Durchmesser der Lavalbohrung 25: 0,6 mm

Länge der Lavalbohrung 26: 0,3 mm

Erweiterung 26 der Lavaldüse: Gesamtwinkel 15°; Enddurchmesser: 0,7 mm

Teilung der Bohrungen: 0.8 mm

20 Strömungskanal 27: Anfangsbreite 0,8 mm; Breite am Austritt (in Höhe der scharfkantigen Mündung): 0,7 mm; Länge: 2,3 mm

Modulbreite: 50 mm

Anzahl der Module: auf jeder Seite 2

25

30

Die scharfkantige Mündung des Luftaustrittsspaltes (Strömungsspalt) 30 lag auf gleicher Höhe mit der Düsenspitze 21. Als Zerfaserungsgas wurde Luft verwendet, die in einem Schraubenkompressor verdichtet und in einem nachgeschalteten elektrischen Erhitzer auf die erforderliche Temperatur erwärmt wurde.

Bei der Vliesbildung wurde ein Teilvolumenstrom des Zerfaserungsgases mittels Absaugung 11 entfernt.

20

25

Aus Tabelle 1 gehen die Ergebnisse hinsichtlich Faserbeladung, Faserdurchmesser und spezifischem Energieverbrauch hervor, wobei folgende Verfahrensparameter an der Anlage eingestellt waren:

Ruhedruck der Luft in der Gasruhekammer 23: 3 bar

(abs),
Ruhetemperatur der Luft: 285°C,
Schmelzetemperatur: 230°C,
Vordruck der Schmelze vor dem Filter 5 (siehe Fig. 1): 35 bar.

Mit diesen Verfahrensbedingungen ergibt sich in den Lavaldüsen eine Schallgeschwindigkeit von ca. 440 m/sec und eine Strömungsgeschwindigkeit von ca. 5 % unterhalb der Schallgeschwindigkeit am Strömungsspalt 30. Der Abstand zwischen der Schmelzblasdüse 21 und dem Fasersammelband 9 betrug 0,3 m. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse einer weiteren Versuchsreihe dargestellt, wobei der Ruhedruck der Luft in den Ruhekammern 23 auf 2,2 bar (abs) gesenkt wurde und die Gastemperatur auf 294°C erhöht wurde. Die anderen Betriebsparameter blieben unverändert.

#### Es bedeuten

30 m<sub>F,B</sub> Massendurchsatz der Schmelze pro Bohrung λ Beladung des Luftstromes (Verhältnis des Fasermassenstromes zum Blasluftmassenstrom) 1/λ Blasluftverbrauch, bezogen auf die produzierte Fasermenge d<sub>F</sub> mittlerer Faserdurchmesser

WO 92/10599 PCT/EP91/02152

- 19 -

E<sub>L</sub>/m<sub>F</sub> spezifischer Netto-Energieverbrauch zur Verdichtung und Erhitzung der Blasluft, bezogen auf
die Fasermenge und bei einer Eintrittstemperatur
von 40°C der Luft in den elektrischen Lufterhitzer.

10 Es zeigt sich, daß in beiden Versuchsreihen eine hohe Faserfeinheit bei sehr günstigen Energieverbrauchszahlen erreicht werden kann. In der zweiten Versuchsreihe ergaben sich insbesondere für Faserfeinheiten von weniger als 2,5 μm noch deutlich niedrigere Energie-

Das Diagramm (Fig. 6) zeigt einen Vergleich der beiden Versuchsreihen mit schallnaher Gasströmung zum konventionellen Melt Blown-Verfahren bei gleicher Anzahl der Schmelzebohrungen 15 pro cm Düsenbreite. Alle angegebenen mittleren Faserdurchmesser wurden mit Hilfe einer einheitlichen aerodynamischen Prüfmethode gemessen. Man erkennt, daß die Vorteile von schallnaher Gasströmungsgeschwindigkeit, insbesondere bei mittleren Faserdurchmessern von weniger als 3 µm zum Tragen kommen.

Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften zeichneten sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Vliese durch eine sehr geringe Dichte und einen sehr weichen Griff aus. Verklebungen waren nicht festzustellen. Unabhängig vom Abstand zum Fasersammelband 9 und auch bei feinen Faserdurchmessern <2 µm war praktisch kein Faserflug festzustellen.

20

25

### Patentansprüche

5

10

15

20

25

30

- Verfahren zur Herstellung von Feinstfasern und 1. Feinstfaservliesen aus thermoplastischen Polymeren nach dem Schmelzblasprinzip mit mittleren Faserdurchmessern von 0,2 µm bis 15 µm, vorzugsweise 0,5 µm bis 10 µm, bei dem eine Polymerschmelze (12) durch mindestens eine Austrittsbohrung (15) in einer Schmelzblasdüse (18) fließt und unmittelbar nach seinem Austritt beidseitig der Austrittsbohrungen (15) mit Gas angeströmt und zerfasert wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas (16) in spiegelsymmetrisch zu den Austrittsbohrungen (15) angeordneten Lavaldüsen (25, 26 bzw. 31, 32) auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt und in den Lavaldüsen nachgeschalteten Strömungskanälen (27) mit konstantem oder in Strömungsrichtung sich verjüngendem Querschnitt auf eine Strömungsgeschwindigkeit dicht unterhalb der Schallgeschwindigkeit verzögert wird und daß die Polymerschmelze (12) in die aus den Strömungskanälen (27) austretende Gasströmung eingespeist wird.
- 2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus einer Schmelzblasdüse mit beidseitigen Gaszuführungselementen und auf die Austrittsbohrungen (15) gerichteten Gasdüsen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdüsen als Lavaldüsen (25, 26 bzw. 31, 32) mit daran anschließenden Strömungskanälen (27) mit konvergierendem oder gleichbleibendem Querschnitt ausgebildet sind, die

- in unmittelbarer Nähe der keilförmigen Düsenspitze

  (21) angeordnet sind und maximal 3 mm oberhalb oder
  unterhalb des Niveaus der Austrittsbohrungen (15)
  scharfkantig enden.
- 3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lavaldüsen (30, 31) schlitzförmigen Querschnitt aufweisen.
- Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lavaldüsen (25, 26) jeweils aus einer Lavalbohrung (25) von 0,3 bis 2 mm Durchmesser bestehen.
- Vorrichtung nach Anspruch 3 oder Anspruch 4,6 dadurch gekennzeichnet, daß sich an die Lavaldüsen (25, 26 bzw. 31, 32) erweiterte, in den Strömungskanal (27) einmündende Abschnitte (26, 32) anschließen und daß der Eintrittsquerschnitt des Strömungskanals (27) das 1,0- bis 2,5-fache der Summe der erweiterten Querschnitte der Lavaldüsen, der Austrittsquerschnitt das 0,8- bis 2,5-fache dieser Summe und die Länge des Strömungskanals (27) das 1- bis 30-fache des erweiterten Querschnitts betragen.
- 30 6. Vorrichtung nach Anspruch 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mehreren linear angeordneten Lavalbohrungen (25, 26) bzw. einer schlitzförmigen Lavaldüse (30, 31) eine Gasruhekammer (23) vorge-

schaltet ist und die Lavaldüsen (25, 26 bzw. 30, 31) mit der dazugehörigen Gasruhekammer (23) modulartig in ein Gaszuführungselement (33a bis 33d) integriert sind.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Gaszuführungselemente (33a ... 33d),
deren Breite 25 mm bis 500 mm, vorzugsweise 50 mm
bis 200 mm, beträgt, gasdicht untereinander und an
die Schmelzblasdüse (18) anschließend angeordnet
sind.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Gaszuführungselemente (33a ...
33d) parallel zur keilförmigen Kontur der Schmelzedüsenspitze (21) verschiebbar sind, so daß der Abstand der Lavaldüsen (25, 26 bzw. 31, 32) zu den
Schmelzeaustrittsbohrungen (15) einstellbar ist.

25

30

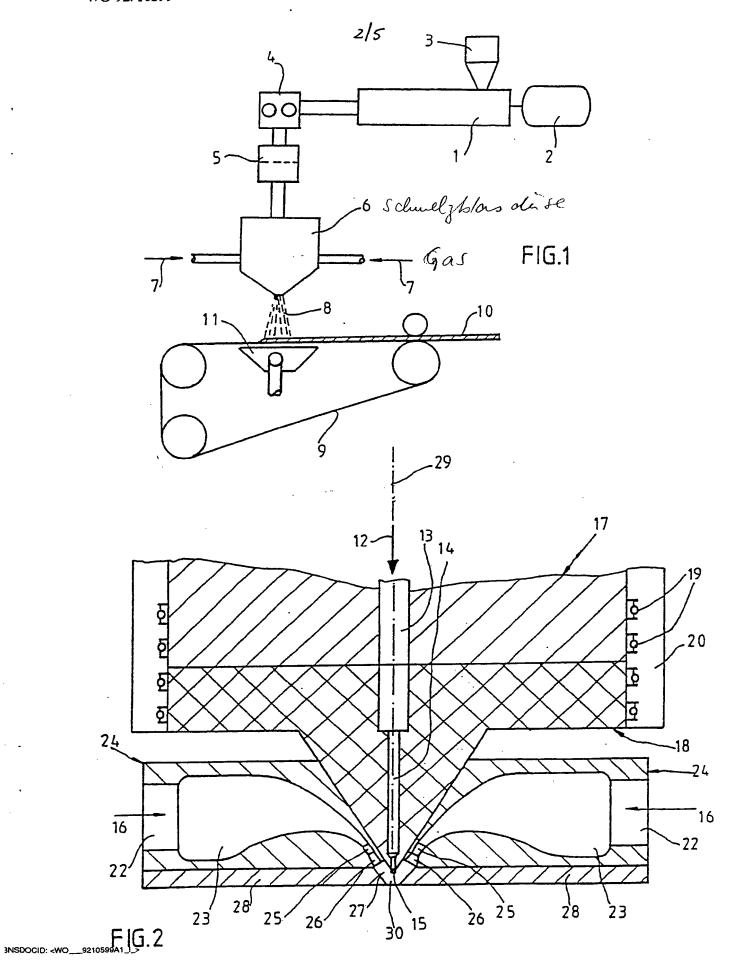
Tab. 1

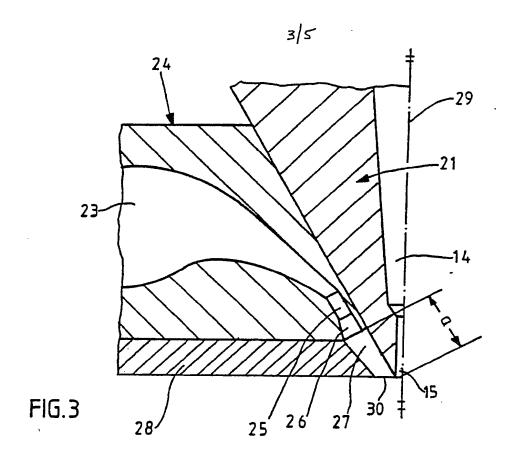
1/5

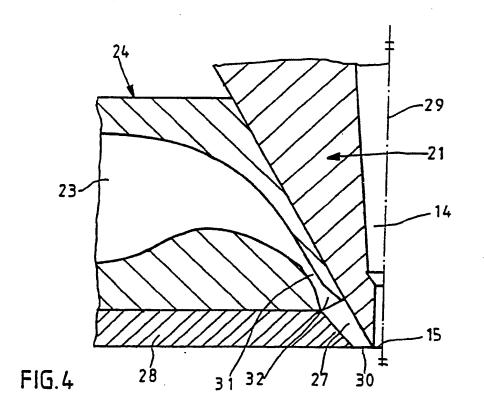
m <sub>F,B</sub>	$\lambda$ *10-3 (kg <sub>F</sub> /kg <sub>L</sub> )	1/λ (kg <sub>L</sub> /kg <sub>F</sub> )	d F (μm)	E <sub>L</sub> /m <sub>F</sub> (kWh/kg <sub>F</sub> )
0,089	3,37	297	1,25	36,6
0,16	6	165,6	1,68	20,4
0,23	8,7	114,8	2	14,2
0,3	11,3	88,8	2,3	11
0,43	16,2	61,7	2,6	7,6
0,56	21,1	47,3	2,95	5,8
0,87	32,9	30,4	3,25	3,7

Tab. 2

m <sub>F,B</sub>	λ *10-3 (kg <sub>F</sub> /kg <sub>L</sub> )	1 / λ (kg <sub>L</sub> /kg <sub>F</sub> )	d <sub>F</sub>	$E_L/m_F$ (kWh/kg <sub>F</sub> )
0,086	4,47	223,8	1,44	25,1
0,15	7,9	126,6	1,61	14,2
0,23	12	83	1,77	9,3
0,3	15,8	63,3	2,11	7,1
0,43	22,2	45,1	2,65	5,1
0,57	29,6	33,8	3,1	3.8







WO 92/10599 PCT/EP91/02152

4/5

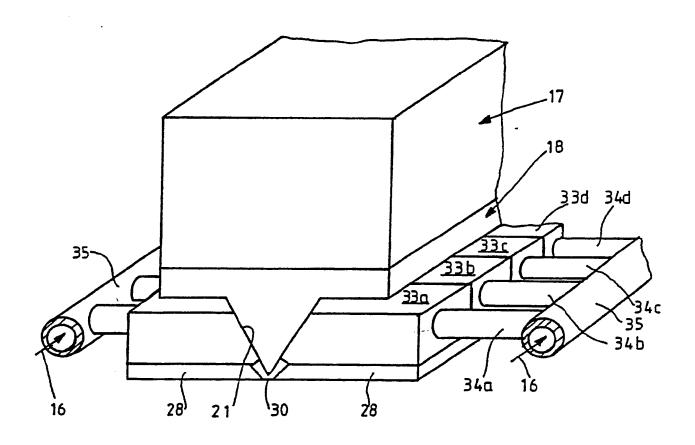


FIG.5

5/5

spezifischer Energieverbrauch  $E_L$  /  $\dot{m}_F$  (kWh/kg  $_{Faser}$  )

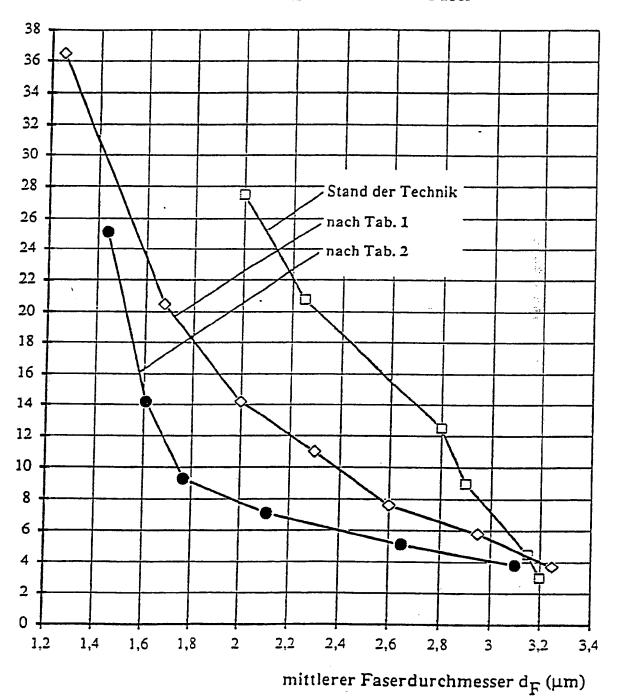


FIG.6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/02152

		N OF SUBJECT MA						
		onal Patent Classifica						
Int	.Cl.5	D01D	5/098	D01D 4	/02	D04H	1/56	,
II. FIELDS	SEARCH	(ED	<del></del>			<del> </del>		
Ola - 10 11	Sustan	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Minimum D					
Classification	on System			Cia	ISSITICATION	n Symbols		
Int	.Cl.5	DO1D	DO4H					
			entation Searched ent that such Doo					
III. DOCU		ONSIDERED TO E						
Category *	Citat	on of Document, 11 w	rith indication, wh	ere approp	riate, of ti	he relevant	passages 12	Relevant to Claim No. 13
Α	US,	A, 3806289 see column			) 23 /	April	1974	1
Α	DE,	A, 2237884	(A.WALZ)	 21 Feb	ruary	1974		
А	DE,	A, 1785158	(MERCK PA	TENT)	18 Mai	rch 19	71	
	•				-			
	,							
						•		
* Specia	al categories	of cited documents:	10	<del></del>	"T" later	documen	t published after t	he international filing date
"A" doc	ument defir	ling the general state be of particular releva	of the art which i	s not	cité	riority date i to under ntion	stand the principl	ict with the application but e or theory underlying the
"E" earl		nt but published on o		tional	"X" doci	ument of	nsidered novel or	ce; the claimed invention cannot be considered to
whi	ch is cited	th may throw doubts to establish the public r special reason (as	ication date of an	(s) or other	Invo	ive an inve	entive step particular relevan	ce: the claimed invention an inventive step when the
"O" doc		ring to an oral discio		on or	doci	ument is c	ombined with one	or more other such docu- obvious to a person skilled
"P" doc	ument publi	shed prior to the inter riority date claimed	rnational filing dat	te but	in th	ie art.	mber of the same (	
	IFICATIO	<del> </del>						
Date of the	Actual Co	mpletion of the intern		1		_	is International Se	
30 Ja	anuary	1992 (30.01.	.92)	·	18 F	ebruar	y 1992 (18	.02.92)
	al Searchin	_			Signature	of Author	ized Officer	
Euro	opean P	atent Office	) 			<u> </u>		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

Internationales Aktenzeichen

PCT/FP 91/02152

		hreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeb	en)°
Nach der Internationalen Pa Int. Cl.5	tentklassifikation (IPC) oder nach der natio D 01 D 5/098 [	nalen Klassifikation und der IPC D 01 D 4/02 D 04 H	1/56
II. RECHERCHIERTE SACH	IGEBIETE		
	Recherchie	ter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>	
Klassifikationssytem		Klassifikationssymbole	
Int.C1.5	D 01 D	D 04 H	
		off gehörende Veröffentlichungen, soweit diese tierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>	
III. EINSCHLAGIGE VEROI	THE TOTAL PROPERTY OF THE PROP		
	der Veröffentlichung 11, soweit erforderlich	water Angels down Contlining Tail-12	No. 4 13
Art. Renazerchnung	der veronentnichung , soweit errordernich	i unter Angabe der mangeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr. 13
	,3806289 (E.C.A.SCHWAF 1 1974, siehe Spalte 4,		1
A DE,A 1974	,2237884 (A.WALZ) 21.	Februar	
A DE,A 1971	,1785158 (MERCK PATENT	) 18. März	
"A" Veröffentlichung, die definiert, aber nicht als  "E" ätteres Dokument, das  tionalen Anmeldedatun  "L" Veröffentlichung, die greeifelhaft erscheinen zientlichungsdatum eine  nannten Veröffentlichun  anderen besonderen Gr "O" Veröffentlichung, die siene Benutzung, eine Abezieht "P" Veröffentlichung, die vortum, aber nach dem bes licht worden ist	angegebenen Veröffentlichungen 10: en allgemeinen Stand der Technik s besonders bedeutsam anzusehen ist jedoch erst am oder nach dem interna- n veröffentlicht worden ist eeignet ist, einen Prioritätsanspruch tu lassen, oder durch die das Veröf- randeren im Recherchenbericht ge- ng belegt werden soll oder die aus einem und angegeben ist (wie ausgefuhrt) ich auf eine mündliche Offenbarung, tusstellung oder andere Maßnahmen or dem internationalen Anmeldeda- anspruchten Prioritätsdatum veröffent-	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach der meldedatum oder dem Prioritätsdatum ist und mit der Anmeldung nicht kollic Verständnis des der Erfindung zugrund oder der ihr zugrundellegenden Theorie "Veröffentlichung von besonderer Bedeute Erfindung kann nicht als neu oder a keit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeute Erfindung kann nicht als auf erfinder ruhend betrachtet werden, wenn die Veiner oder menreren anderen Veröffent gorie in Verbindung gebracht wird und einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	veröffentlicht worden iner, sondern nur zum eliegenden Prinzips angegeben ist tung; die beanspruchung; die beanspruchtischer Tätigkeit beröffentlichung mit ichungen dieser Katediese Verbindung für
/ Preminter			
BESCHEINIGUNG	- step to Doshovska	Absorbatation destinations 1 P. 1	
/. BESCHEINIGUNG atum des Abschlusses der inter 30-01-		Absendedatum des internationalen Rech	<del>erchen</del> berichts
atum des Abschlusses der inter	-1992	18. 02. 92 Unterschrift des bevollmachtigten Bedie	

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9102152 SA 52974

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 12/02/92

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		
US-A- 3806289	23-04-74	None	~		
DE-A- 2237884	21-02-74	US-A- US-A-	4001357 4060355	04-01-77 29-11-77	
DE-A- 1785158	18-03-71	AT-B- BE-A- CH-A- FR-A- GB-A- NL-A- US-A-	328063 737564 531055 2016139 1282176 6912376 3655862	10-03-76 16-01-70 30-11-72 08-05-70 19-07-72 19-02-70 11-04-72	

PORM P0479

For more details about this annex: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

## ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9102152 SA 52974

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 12/02/92

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		ied(er) der ntfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 3806289	23-04-74	Keine		
DE-A- 2237884	21-02-74	US-A- US-A-	4001357 4060355	04-01-77 29-11-77
DE-A- 1785158	18-03-71	AT-B- BE-A- CH-A- FR-A- GB-A- NL-A- US-A-	328063 737564 531055 2016139 1282176 6912376 3655862	10-03-76 16-01-70 30-11-72 08-05-70 19-07-72 19-02-70 11-04-72

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82